

HYDROGEN-PERMEABLE MEMBRANE AND ITS PREPARATION

Publication number: JP11286785

Publication date: 1999-10-19

Inventor: SEKI TSUTOMU

Applicant: TOKYO GAS CO LTD

Classification:

- **international:** *B01D71/02; C01B3/56; C23C14/14; C23C18/44; C23C18/52; C23C14/14; B01D71/00; C01B3/00; C23C14/14; C23C18/16; C23C18/31; C23C14/14; (IPC1-7): C23C18/44; B01D71/02; C01B3/56; C23C14/14; C23C18/52*

- **European:**

Application number: JP19980103695 19980331

Priority number(s): JP19980103695 19980331

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11286785

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hydrogen-permeable membrane by forming a dense Pd alloy membrane free from pinholes on a porous substrate. **SOLUTION:** This hydrogen-permeable membrane has a Pd alloy membrane on the surface of a porous substrate. The Pd alloy membrane is formed by alternately laminating metal Pd and a metal alloying with Pd on the surface of the porous substrate in multiple layers by electroless plating or ion plating so that the uppermost layer is the Pd layer and then heat-treating the laminate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-286785

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.⁵
C 2 3 C 18/44
B 0 1 D 71/02 5 0 0
C 0 1 B 3/56
C 2 3 C 14/14
18/52

識別記号

F I
C 2 3 C 18/44
B 0 1 D 71/02 5 0 0
C 0 1 B 3/56 Z
C 2 3 C 14/14 G
18/52 B

審査請求 未請求 請求項の数16 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-103695

(22)出願日 平成10年(1998)3月31日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 関務

神奈川県横浜市鶴見区岸谷1-3-25-
505

(74)代理人 弁理士 加茂裕邦

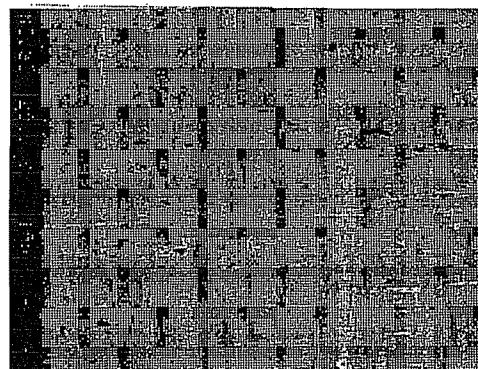
(54)【発明の名称】 水素透過膜及びその作製方法

(57)【要約】

【課題】多孔質支持体に対してピンホールのない緻密なPd合金膜を形成してなる水素透過膜を得る。

【解決手段】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜であって、該Pd合金膜が、該多孔質支持体の表面に対して無電解メッキ法又はイオンプレーティング法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とをその最上層がPd層となるように交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたPd合金膜であることを特徴とする水素透過膜及びその作製方法。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜であって、該Pd合金膜が、該多孔質支持体の表面に対して無電解メッキ法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とをその最上層がPd層となるように交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたPd合金膜であることを特徴とする水素透過膜。

【請求項2】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜であって、該Pd合金膜が、該多孔質支持体の表面に対してイオンプレーティング法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とを交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたPd合金膜であることを特徴とする水素透过膜。

【請求項3】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜であって、該Pd合金膜が、該多孔質支持体の表面に対してイオンプレーティング法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とをその最上層がPd層となるように交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたPd合金膜であることを特徴とする水素透过膜。

【請求項4】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜であって、該Pd合金膜が、該多孔質支持体の表面に対して無電解メッキ法又はイオンプレーティング法により形成されたPd金属の第1層上に、Pdと合金化する金属とPd金属とをウエットプロセス又はドライプロセスにより交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたPd合金膜であることを特徴とする水素透过膜。

【請求項5】上記イオンプレーティング法が、アークイオンプレーティング法である請求項2、3又は4記載の水素透過膜。

【請求項6】上記多孔質支持体がステンレス鋼製又はセラミックス製の多孔質支持体である請求項1、2、3又は4記載の水素透過膜。

【請求項7】上記Pdと合金化する金属が、Ag、Au、Pt、Rh、Ru、Ir、Sc、Y、Ce、Sm又はGdである請求項1、2、3又は4記載の水素透过膜。

【請求項8】上記Pd金属と該Pdと合金化する金属の多層化層が、Pd金属と該Pdと合金化する金属とを交互に多層化した各層の厚みが2μm以下の多層化層であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の水素透过膜。

【請求項9】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜の作製方法において、該多孔質支持体の表面に対して無電解メッキ法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とをその最上層がPd層となるように交互に多層化した後、熱処理することを特徴とする水素透过膜の作製方法。

【請求項10】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜の作製方法において、該多孔質支持体の表

面に対してイオンプレーティング法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とを交互に多層化した後、熱処理することを特徴とする水素透过膜の作製方法。

【請求項11】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透过膜の作製方法において、該多孔質支持体の表面に対してイオンプレーティング法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とをその最上層がPd層となるように交互に多層化した後、熱処理することを特徴とする水素透过膜の作製方法。

【請求項12】多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透过膜の作製方法において、該多孔質支持体の表面に対し、まず無電解メッキ法又はイオンプレーティング法によりPd金属の第1層を形成し、その上にPdと合金化する金属とPd金属とをウエットプロセス又はドライプロセスにより交互に多層化した後、熱処理することを特徴とする水素透过膜の作製方法。

【請求項13】上記イオンプレーティング法がアークイオンプレーティング法である請求項10、11又は12記載の水素透过膜の作製方法。

【請求項14】上記多孔質支持体がステンレス鋼製又はセラミックス製の多孔質支持体である請求項9、10、11又は12記載の水素透过膜の作製方法。

【請求項15】上記Pdと合金化する金属が、Ag、Au、Pt、Rh、Ru、Ir、Sc、Y、Ce、Sm又はGdである請求項9、10、11又は12記載の水素透过膜の作製方法。

【請求項16】上記Pd金属と該Pdと合金化する金属との多層化を、Pd金属と該Pdと合金化する金属とを交互に多層化する各層の厚みが2μm以下となるように多層化することを特徴とする請求項9、10、11又は12記載の水素透过膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素透过膜及びその作製方法に関し、より具体的には多孔質支持体の表面にピンホールのない緻密なPd合金膜を有する水素透过膜及びその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水素ガスは不飽和結合への水素添加用、酸水素炎用その他各種用途に供される基礎原料であり、燃料電池用の燃料としても利用される。水素ガスの工業的製造方法としては水の電解法、石炭やコークスのガス化法、液体燃料のガス化法、ガス体燃料の変成法、コークス炉ガスの液化分離法、メタノールやアンモニアの分解法など各種の方法が知られている。

【0003】一例として上記ガス体燃料の変成法は通常水蒸気改質により行われるが、得られる改質ガスには主成分である水素のほか、副生成分としてCO、CO₂、また余剰H₂Oが含まれている。このため、改質ガスを例えば燃料電池にそのまま使用したのでは電池性能を阻

害してしまう。燃料電池のうちP A F Cで用いる水素ガス中のCOは1%、P E F Cでは100 ppmが限度であり、これらを越えると電池性能が著しく劣化する。

【0004】このため、それらの副生成分は燃料電池へ導入する前に除去する必要がある。また不飽和結合への水素添加用あるいは酸水素炎用の水素は通常ボンベに詰めたものが使用されており、純度は5N以上が要求されている。そのような高純度の水素を得るための水素の精製法には各種あり得るが、その例としてはP S A法、高分子膜法、P d膜法等の水素透過膜法などが考えられる。

【0005】このうち水素透過膜法では、P d膜等の水素透過膜が水素のみを選択的に透過させる特性を利用するものである。水素透過膜としては幾つかの提案がなされている。特開昭63-294925号においては、多数の小孔を有する耐熱性多孔体の表面にP d薄膜、その上に銅薄膜と共に化学メッキ法により形成し、次いで300~540°Cの温度で熱処理して製造している。また特開平1-164419号では、P d薄膜上に銀薄膜を形成する点以外は特開昭63-294925号の場合とほぼ同様である。

【0006】ところで、P d膜は水素透過性の高い金属膜であるが、水素脆化温度が存在するため（すなわち温度300°C以下では脆化するので、300°C以上でしか使用できない）、その取り扱いがはなはだ困難であった。また無電解メッキ法は多孔体の上にピンホールのない緻密な水素透過膜を作製できる方法であるが、工業的応用に耐える緻密なP d合金膜を作製することはできなかった。

【0007】この点、特公平8-32296号には、耐熱性多孔質体の表面に化学メッキ法によりP d膜を形成し、その上に化学メッキ法により銀膜を形成した後、熱処理を800~1300°Cの温度で3~16時間行い、P d 60~95 wt%、A g 5~40 wt%の範囲で実質上均一な組成を有するP d合金膜よりなる水素分離膜の製造方法が記載されている。しかしこの技術は、酸化物の生成等により、歩留まりが悪くなる欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜を作製する場合の各種成膜法について追求したところ、その成膜法として特に無電解メッキ法及びイオンプレーティング法を適用し、多孔質の支持体の表面に対してP d金属とA g、A u、P t等の金属とを交互に多層化して熱処理することにより、多孔質支持体の表面に対して直接にピンホールのない緻密なP d合金膜が作製できることを見出した。

【0009】すなわち本発明は、多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜を作製するに際し、無電解メッキ法又はイオンプレーティング法を適用し、P d金属とA g、A u、P t等の金属とを交互に多層化して

熱処理することにより、P d合金膜を多孔質支持体の表面にピンホールなく緻密に成膜する水素透過膜の作製方法及びこれにより得られる水素透過膜を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、（1）多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜であって、該P d合金膜が、該多孔質支持体の表面に対して無電解メッキ法によりP d金属と該P dと合金化する金属とをその最上層がP d層となるように交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたP d合金膜であることを特徴とする水素透過膜を提供する。

【0011】本発明は、（2）多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜の作製方法において、該多孔質支持体の表面に対して無電解メッキ法によりP d金属と該P dと合金化する金属とをその最上層がP d層となるように交互に多層化した後、熱処理することを特徴とする水素透過膜の作製方法を提供する。

【0012】本発明は、（3）多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜であって、該P d合金膜が、該多孔質支持体の表面に対してイオンプレーティング法によりP d金属と該P dと合金化する金属とを交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたP d合金膜であることを特徴とする水素透過膜を提供する。

【0013】本発明は、（4）多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜の作製方法において、該多孔質支持体の表面に対してイオンプレーティング法によりP d金属と該P dと合金化する金属とを交互に多層化した後、熱処理することを特徴とする水素透過膜の作製方法を提供する。

【0014】本発明は、（5）多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜であって、該P d合金膜が、該多孔質支持体の表面に対してイオンプレーティング法によりP d金属と該P dと合金化する金属とをその最上層がP d層となるように交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたP d合金膜であることを特徴とする水素透過膜を提供する。

【0015】本発明は、（6）多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜の作製方法において、該多孔質支持体の表面に対してイオンプレーティング法によりP d金属と該P dと合金化する金属とをその最上層がP d層となるように交互に多層化した後熱処理することを特徴とする水素透過膜の作製方法を提供する。

【0016】本発明は、（7）多孔質支持体の表面にP d合金膜を有する水素透過膜であって、該P d合金膜が、該多孔質支持体の表面に対して無電解メッキ法又はイオンプレーティング法により形成されたP d金属の第1層上に、P dと合金化する金属とP d金属とをウエットプロセス又はドライプロセスにより交互に多層化層とした後、熱処理して形成されたP d合金膜であることを

特徴とする水素透過膜を提供する。

【0017】さらに本発明は(8)多孔質支持体の表面にPd合金膜を有する水素透過膜の作製方法において、該多孔質支持体の表面に対し、まず無電解メッキ法又はイオンプレーティング法によりPd金属の第1層を形成し、その上にPdと合金化する金属とPd金属とをウェットプロセス又はドライプロセスにより交互に多層化した後、熱処理することを特徴とする水素透過膜の作製方法を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明における多孔質支持体としてはステンレス鋼製やセラミックス製の多孔質支持体が用いられる。ステンレス鋼製の多孔質支持体の例としては、エッチングで孔(細孔)を開いたステンレス鋼製多孔質体やステンレス鋼粉を成形し焼結した多孔質体が挙げられる。また、セラミックスにはアルミナ等の酸化物系、窒化珪素等の窒化物系、炭化珪素等の炭化物系など各種あるが、これらは適宜選定して用いられる。また水素透過膜は板状、或いは円筒状等各種形状で構成されるが、本発明においては多孔質支持体の形状を設定することで適宜な形状とすることができます。

【0019】本発明においては、多孔質支持体表面にPd金属の膜及び該Pdと合金化する金属の膜を順次積層するが、その第1層を無電解メッキ法又はイオンプレーティング法により形成することが重要である。これにより多孔質支持体表面の細孔が第1層の金属により埋められ、多孔質支持体の表面にピンホールのない緻密なPd合金膜を形成することができる。この第1層としてはPd金属膜又は該Pdと合金化する金属の膜の何れでもよいが、好ましくはPd金属の膜が適用される。

【0020】本発明で用いるPd金属と合金化する金属の好ましい例としてはAg、Au、Pt、Rh、Ru、Ir、Sc、Y、Ce、Sm又はGdが挙げられる。Pd金属と合金化する金属のPd金属に対する量的割合は所望特性の水素透過膜に応じて選定されるが、例えばAgの場合、好ましくは20～25wt%の範囲で用いられる。また本発明においてはPd金属と該Pd金属と合金化する金属とを交互に多層化される各層の厚みは好ましくは2μm以下となるように多層化される。この点は多層化後、熱処理により緻密で均一な合金膜を得る上で重要である。

【0021】前記(3)～(4)の発明では、第1層をイオンプレーティング法により形成した後、イオンプレーティング法により順次Pd金属と該Pdと合金化する金属とが交互に多層化される。また前記(7)～(8)の発明では、まず無電解メッキ法又はイオンプレーティング法によりPd金属の第1層を形成し、その上にPdと合金化する金属とPd金属とがウェットプロセス又はドライプロセス(ドライプレーティング)により交互に多層化される。

【0022】この場合、無電解メッキ法又はイオンプレーティング法により形成された第1層により多孔質支持体表面の細孔が埋められているのでピンホールのない膜が形成される。ウェットプロセスには無電解メッキ法のほか、電気メッキ法があり、ドライプロセスにはイオンプレーティング法のほか、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、PVD法等各種あるが、(7)～(8)の発明においては何れも使用される。無電解メッキ法又はイオンプレーティング法により形成された第1層により多孔質支持体表面の細孔が埋められているのでピンホールのない膜が形成される。

【0023】また、本発明においては、Pd金属と該Pdと合金化する金属とを多層化した層における最上層がPdであることも重要であり、これは積層後、熱処理し合金化する際に酸化物の生成等による悪影響のない水素透過膜とする上で技術的に重要な点である。前記(1)～(2)の発明では、無電解メッキ法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とが交互に多層化され、その最上層がPd層となるように積層される。また前記(5)～(6)の発明では、イオンプレーティング法によりPd金属と該Pdと合金化する金属とが交互に多層化され、その最上層がPd層となるように積層される。

【0024】本発明における無電解メッキ法での使用装置としては無電解メッキ法用として適用し得る構造であれば使用される。無電解メッキ法を適用するに際しては、Pd金属及び該Pd金属と合金化する金属をメッキ溶液中に可溶性の塩の形で存在させる。Pdの場合は、例えば塩化パラジウム等のハロゲン化物、錯塩、硫酸塩等の形で存在させることができる。Agの場合は例えば硝酸銀、塩化銀等のハロゲン化物等の形で使用され、また上記Au、Pt、Rh等の場合にもメッキ溶液中に可溶性の塩の形で存在させる。

【0025】上記メッキ溶液中には還元剤を共存させるが、還元剤としては無電解メッキ法で用いられる還元剤であれば特に限定はなく、その例としてはヒドラジン、アルデヒド類、水素化ホウ酸ナトリウム、ブドウ糖などが挙げられる。これらはPd金属層の形成及び該Pd金属と合金化する金属の層の形成に際して適宜選定して用いられる。またメッキ液には必要に応じ補助成分を含有させててもよい。

【0026】また、イオンプレーティング法での使用装置としてはイオンプレーティング法用として適用し得る構造であれば使用されるが、図1はその例としてアーカイオンプレーティング法を実施する態様例を示す図である。1は装置容器、2は不活性ガス導入管、3は真空引連導管、4は基板ホルダーであり、その上に多孔質基板5が配置される。6はRFバイアス電源、7は直流アーカ電源、8はアーカ電極、9はターゲット(膜形成用金属)である。基板5とターゲット9間の距離は装置の規模、成膜条件等の如何により適宜設定されるが、例えば

28cm程度とされる。

【0027】本装置の操作時においてはRFバイアス電源6により基板5に負(マイナス)の電圧がかけられる。導入管2から容器1内に不活性ガス、例えばArを導入してガス圧を 10^{-2} Torr程度に保ち、直流電源7から直流電圧を印加すると、グロー放電により基板5とターゲット9間に安定なプラズマが発生する。同時にアーク電極8とターゲット9の間にアーク火花が発生してターゲット金属が蒸発する。これがプラズマ中を通過する際にイオン化され、正イオンとなって基板に激笑し基板5の表面に成膜される。2種以上の金属膜を積層する場合にはターゲット9を替えることにより行われる。

【0028】成膜の条件としては、成膜用金属の種類に応じて設定される。例えば背圧としては好ましくは 1.0×10^{-5} Torr程度、不活性ガス圧としては好ましくは $0.3 \sim 4.0 \times 10^{-2}$ Torrの範囲で実施される。さらにアーク電流値は金属の種類に応じて設定され、Pdの場合には45A程度(100V)、Nbの場合には80A(100V)というようにして実施することができる。

【0029】以上のようにして、Pd金属と該Pdと合金化する金属が層状に積層される。Pdと合金化する金属がAgである場合、まず多孔質支持体面に第1の層としてPd膜を形成し、その上に第2の層としてAg膜を形成し、第3の層としてPd膜を形成する・・・というようにして層状に積層することにより形成される。こうして積層された膜厚は、水素透過性金属膜として必要な厚さ、すなわち水素以外の成分が透過せず、水素のみを選択的に透過させ得る厚さであれば特に限定はないが、好ましくは $0.1 \sim 2.0\mu m$ 程度の厚さに形成される。

【0030】本発明においては、多孔質支持体の表面にPd金属と該Pd金属と合金化する金属とを交互に積層した後、熱処理(焼成)することが必要である。この熱処理により両金属が固溶体化し、合金化される。その焼成は両金属層により固溶体化し合金化する温度、例えば800°C以上というような温度で熱処理することにより行われる。本発明においては、以上のようにして多孔質の支持体に直接にピンホールのない緻密なPd合金膜からなる水素透過膜が再現性よく得られる。

【0031】本発明により得られた水素透過膜についての実測值によれば、例えば従来における無電解メッキ法で作製されたPd水素透過膜(透過性能 $=2 \times 10^{-8} m o l/m sec Pa^{0.5}$)の1.5倍の性能が發揮できる。また水素含有ガスは水素透過膜に通すことにより精製されるが、本発明の水素透過膜は多孔質支持体の表面にピンホールなく緻密に形成されているため、高純度の水素が得られる。

【0032】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないこと

はもちろんである。

【0033】《実施例1》シリカをコーティングしたステンレス鋼製の金属多孔体の表面を塩化スズ水溶液で感受性化し、さらに塩化パラジウム(I)の水溶液を用いてPdメッキの核生成を行った。この処理は該表面の活性化処理に相当するものである。次いでヒドラジンを還元剤とするメッキ浴を用いてPdを1時間メッキした。引続きPdのコーティング層の表面を上記と同じく塩化スズ水溶液で感受性化し、さらに塩化パラジウム(I)水溶液を用いてAgメッキの核生成を行った。

【0034】次いで、ヒドラジンを還元剤とするメッキ浴を用いて硝酸銀をヒドラジンにより還元し、Agを40分間メッキした。以上のプロセスを6回繰り返し、合計12層の膜(厚さ $1.8\mu m$ 、すなわちPd $=2\mu m \times 6$ 回+Ag $=1\mu m \times 6$ 回)を得、同様にして最上層にPdをメッキした。これらの処理において各層のメッキ時間はPdとAgの全量がPd/Ag重量比で77/23となるようにした。こうして得られた膜を $11/mi n$ (毎分当り1リットル)の窒素気流中、温度900°Cで10時間熱処理してPdとAgとの合金膜を得た。

【0035】図2~図4は以上の工程で得られた合金膜の膜の断面を拡大した写真であり(走査型電子顕微鏡写真)、倍率は10,000倍である。上記のとおり、PdとAgとは交互に層状に積層されているが、熱処理後、すなわち焼成後の断面である図1の写真によれば、両金属は相互に緻密に固溶体化し、合金化していることが分かる。また、図2及び図3は、それぞれ、電子線プローブマイクロアナライザ法によるPd及びAgの分布であるが、両金属が均一に分散していることが観察される。

【0036】《実施例2》実施例1におけるAgに代えてPtを用いた以外は、実施例1と同様にしてPdとPtとの合金膜を得た。こうして得られた合金膜を上記と同様にして観察したところ、実施例1と同様な状態であることが確認された。

【0037】《実施例3》実施例1におけるAgに代えてCeを用いた以外は、実施例1と同様にしてPdとPtとの合金膜を得た。こうして得られた合金膜を上記と同様にして観察したところ、実施例1と同様な状態であることが確認された。

【0038】《実施例4》本実施例における使用装置としては図1に示すような装置を使用した。ターゲット9としてPd金属をセットし、基板5とターゲット9間の距離は28cmとした。基板5として平均粒径1ミクロンのアルミニナ粉を成形し焼結して得られたアルミニナ焼結体を用いた。成膜操作は、まず導管3から真空引きして容器内背圧を 1.0×10^{-5} Torrとした後、導入管2からArを導入してガス圧を 0.3×10^{-2} Torrに保った。

【0039】ガス圧安定後、RFバイアス電源6により

バイアス電圧を -100V とし、直流電源7から直流電圧 100V を印加して、アーク電流値を 80A として作動させ、Pd膜を約 $2\mu\text{m}$ 厚に成膜した。次にターゲット9としてAg金属をセットした以外は上記と同様にしてAg膜を約 $1\mu\text{m}$ 厚に成膜し、以上のプロセスを6回繰り返し、合計12層の膜（厚さ $18\mu\text{m}$ 、すなわち $\text{Pd} = 2\mu\text{m} \times 6\text{回} + \text{Ag} = 1\mu\text{m} \times 6\text{回}$ ）を得、同様にして最上層に約 $2\mu\text{m}$ 厚のPdを成膜した。これらの操作において成膜時間を調整してPdとAgの全量がPd/Ag重量比で $77/23$ となるようにした。こうして得られた膜を $11/\text{min}$ （毎分当たり1リットル）の窒素気流中、温度 900°C で10時間熱処理してPdとAgとの合金膜を得た。この合金膜はアルミナ焼結体の表面に均一に成膜された。

【0040】《実施例5》実施例4と同様にして、アーキイオンプレーティング法によりアルミナ焼結体の表面にPd膜を約 $2\mu\text{m}$ 厚に成膜した。次に真空蒸着装置を $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空中に保ち、金属Agを電子線加熱法により蒸発させてAg膜を約 $1\mu\text{m}$ 厚に成膜した。以上のプロセスを6回繰り返し、合計12層の膜（厚さ $18\mu\text{m}$ 、すなわち $\text{Pd} = 2\mu\text{m} \times 6\text{回} + \text{Ag} = 1\mu\text{m} \times 6\text{回}$ ）を得た。これらの操作において成膜時間を調整してPdとAgの全量がPd/Ag重量比で $77/23$ となるようにした。こうして得られた膜を $11/\text{min}$ （毎分当たり1リットル）の窒素気流中、温度 900°C で10時間熱処理してPdとAgとの合金膜を得た。この合金膜はアルミナ焼結体の表面に均一に成膜された。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、多孔質の支持体の表面

に対し、第1層を無電解メッキ法又はイオンプレーティング法により形成し、Pd金属及びPdと合金化する金属を交互に多層化した後、熱処理することによりピンホールのない緻密なPd合金膜からなる水素透過膜が得られる。またその最上層をPd層とすることにより表面酸化物の生成をなくし、これによる悪影響のない水素透過膜とすることができる。さらに、本発明によればPd金属本来の特性に加え、該Pd金属と合金化する金属の特性を合わせても水素透過膜が再現性よく得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において適用し得るイオンプレーティング法を実施する装置態様の一例を示す図。

【図2】実施例1で得られた膜の断面を拡大した写真（ $10,000$ 倍）。

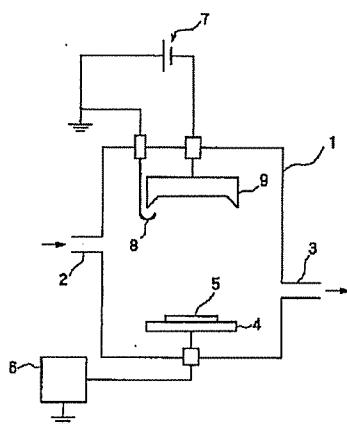
【図3】実施例1で得られた膜の断面におけるPdの分布を示す写真（ $10,000$ 倍）。

【図4】実施例1で得られた膜の断面におけるAgの分布を示す写真（ $10,000$ 倍）。

【符号の説明】

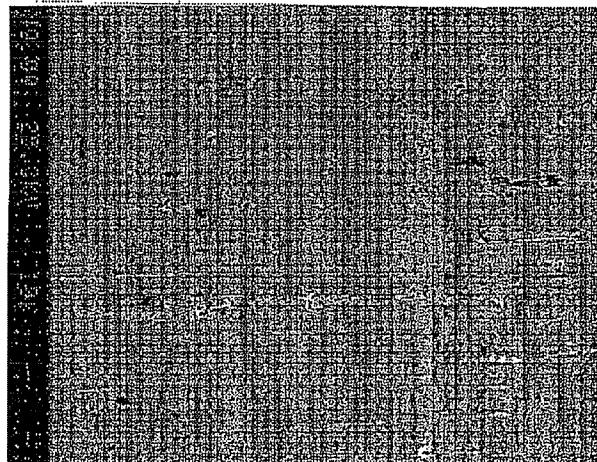
- 1 装置容器
- 2 不活性ガス導入管
- 3 真空引用導管
- 4 基板ホルダー
- 5 多孔質基板
- 6 RFバイアス電源
- 7 直流アーク電源
- 8 アーク電極
- 9 ターゲット（膜形成用金属）

【図1】



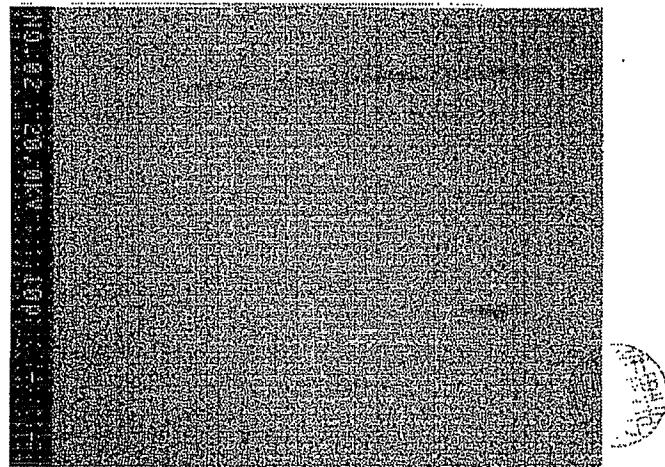
【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真

